

8

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3802555 A1

51 Int. Cl. 4:  
C01B 3/24  
// C01B 3/50

21 Aktenzeichen: P 38 02 555.8  
22 Anmeldetag: 28. 1. 88  
43 Offenlegungstag: 3. 8. 89

Behördeneigentum

DE 3802555 A1

71 Anmelder:  
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

72 Erfinder:  
Kinsella, Liam-Patrick, 8192 Geretsried, DE

54 Verfahren zum Betreiben einer Synthesegasanlage und Anlage zur Durchführung des Verfahrens

Es werden ein Verfahren zum Betreiben einer Synthesegasanlage und eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens beschrieben, in der durch Reformieren (5) von Kohlenwasserstoffen gewonnenes Synthesegas (6b, 6c, 6d) vorzugsweise während nichtproduktiver Phasen der Anlage (Anfahren, Abfahren, Warmhaltebetrieb) der Verbrennung beim Reformieren (5) zugeführt wird. Dadurch geht Synthesegas, das nicht weiterverarbeitet werden kann, dem Verfahren nicht verloren, indem sein Brennwert beim Reformieren (5) genutzt wird.

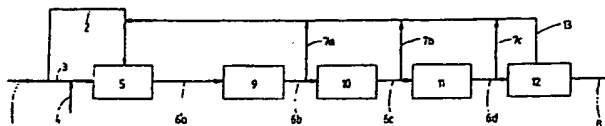


Fig.1

DE 3802555 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Synthesegasanlage und eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens, wobei Synthesegas durch Reformieren von Kohlenwasserstoffen unter Zufuhr von durch Verbrennen eines Brennstoffes erzeugter Wärme gewonnen und in nachfolgenden Arbeitsschritten aufgearbeitet und/oder gereinigt wird.

Synthesegas ist ein Ausgangsstoff für viele industriell produzierte organische und anorganische Stoffe, z.B. Methanol, Ammoniak, Kohlendioxid oder Wasserstoff. Hauptbestandteile von Synthesegas sind in der Regel Wasserstoff, Kohlenoxide, Methan und Stickstoff.

In einer Synthesegasanlage wird Synthesegas durch Reformieren von Kohlenwasserstoffen, z.B. Erdgas oder Naphtha, hergestellt. Dabei werden die Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf oder CO<sub>2</sub> vermischt und einer endothermen Reaktion unterzogen (Reformieren). Die dazu benötigte Energie wird in Form von Wärme zugeführt, die durch Verbrennen eines Brennstoffes erzeugt wird. Als Brennstoff wird oft ein Teil der zugeführten Kohlenwasserstoffe verwendet. Ebenso ist es üblich, dabei Restgas zu verbrennen, das parallel zum Endprodukt der Anlage anfällt. Dabei wird der Heizwert dieses Restgases genutzt.

Ein solches Verfahren ist beispielsweise aus der EP-PS 42 541 bekannt. Dort werden (siehe Fig. 1) Kohlenwasserstoffe zu Synthesegas umgeformt. Das Synthesegas wird unter anderem einer Druckwechseladsorptionsanlage zugeführt, der als Endprodukt Wasserstoff entnommen wird. Restgas (zur Regenerierung der Adsorber verwendetes Spülgas) wird als Brennstoff im Reformierofen 5 eingesetzt.

Eine Synthesegasanlage, in der z.B. Ammoniak als Endprodukt hergestellt wird, muß bei Inbetriebnahme und nach Betriebsunterbrechungen angefahren werden. Eine Anfahrphase bei der ersten Inbetriebnahme dauert etwa 18 Tage, wobei während der ersten 17 Tage kein Endprodukt hergestellt werden kann. Das normale Anfahren nach einer Betriebsunterbrechung dauert etwa 50 Stunden, in denen die Anlage ebenfalls zum größten Teil nicht produziert. Beim Anfahrprozeß werden die verschiedenen Stufen der Anlage nacheinander eingeschaltet, d.h. beim Reformieren wird schon längst Synthesegas produziert, während die nachfolgenden Aufarbeitungs- und Reinigungsprozesse noch gar nicht in Gang sind. Während dieser Zeiten wird bei den bisher bekannten Verfahren das Synthesegas vor dem noch nicht oder nicht voll in Betrieb genommenen Arbeitsschritt herausgeführt und abgefacelt.

Solche Verfahren weisen den Nachteil auf, daß sie wirtschaftlich nicht zufriedenstellend arbeiten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen, insbesondere während nichtproduktiver Phasen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Synthesegas zeitweise als Brennstoff beim Reformieren eingesetzt wird.

In Betriebsphasen, in denen das Synthesegas nicht weiterverarbeitet wird, kann somit der Heizwert des Synthesegases genutzt werden, um beim Reformieren Energie zuzuführen. Damit kann anderer Brennstoff, meistens wertvolles Material wie Erdgas oder Naphtha, eingespart werden. Die Synthesegasanlage arbeitet auf diese Weise sehr wirtschaftlich.

Die Vorteile der Erfindung kommen insbesondere beim An- oder Abfahren der Anlage oder während ei-

nes Warmhaltebetriebs zum Tragen.

Während die verschiedenen Arbeitsschritte nacheinander stromabwärts in Betrieb bzw. nacheinander stromaufwärts außer Betrieb genommen werden, wird das Synthesegas vor dem jeweils in Betrieb bzw. außer Betrieb zu nehmenden Arbeitsschritt abgeführt und als Brennstoff beim Reformieren eingesetzt. Dadurch kann in jeder Teilphase des An- bzw. Abfahrens der Anlage das Synthesegas genutzt werden, um zur Wirtschaftlichkeit der Anlage beizutragen.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Warmhaltebetrieb, bei dem eine Einrichtung zum Aufarbeiten oder Reinigen des Synthesegases abgeschaltet ist, um z.B. kurzzeitig Wartungs- oder Reparaturarbeiten vorzunehmen. Gleichzeitig werden die stromaufwärts gelegenen Einrichtungen weiter betrieben, um zusätzliche kostspielige Ab- und Anfahrprozesse und die damit verbundene unwirtschaftliche Energiezufuhr von außen zu vermeiden. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird während eines solchen Warmhaltebetriebs Synthesegas vor der zu wartenden Einrichtung ab- und der Verbrennung beim Reformieren zugeführt.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Synthesegasanlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die aus einem Reformier mit Zuleitungen für Brennstoff und für zu reformierende Kohlenwasserstoffe und mit einer Synthesegasleitung, die den Reformier und weitere Vorrichtungen zur Aufarbeitung und Reinigung des Synthesegases miteinander verbindet, besteht und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Synthesegasleitung und die Zuleitung für Brennstoff durch eine Leitung miteinander verbunden sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren und weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im folgenden anhand von schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Hierbei zeigen:

Fig. 1 eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Ammoniak,

Fig. 2 eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Methanol oder Wasserstoff und

Fig. 3 eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Kohlenmonoxid.

In den Figuren sind analoge Verfahrensschritte bzw. Einrichtungen mit den gleichen Bezugsziffern bezeichnet.

Fig. 1 zeigt ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniak. Durch Leitung 1 herangeführte Kohlenwasserstoffe (z.B. Erdgas oder Naphtha) fließen zum größeren Teil durch Leitung 3, werden über Leitung 4 mit Wasserdampf oder Kohlendioxid vermischt und zum Reformierofen 5 geführt; andererseits wird ein Teil der Kohlenwasserstoffe über eine Leitung 2 als Brennstoff der Verbrennung im Reformierofen 5 zugeführt. Das beim Reformieren erzeugte Synthesegas wird in Einrichtungen zum Aufarbeiten und Reinigen 9, 10, 11, 12 weiterverarbeitet. Synthesegasleitungen 6a, 6b, 6c, 6d verbinden Reformier 5, CO-Konvertierung 9, CO<sub>2</sub>-Entfernung 10, Methanisierung 11 und Ammoniaksynthese 12 miteinander. Bei der Ammoniaksynthese 12 fällt parallel zu einem Endprodukt Ammoniak (Leitung 8) Restgas (Purgegas, Leitung 13) an, das zur Brennstoffleitung 2 zurückgeführt und beim Reformieren verbrannt wird.

Weiterhin zeigt Fig. 1 erfindungsgemäße Leitungen 7a, 7b, 7c; die die Synthesegasleitungen 6b, 6c und 6d mit

der Brennstoffleitung 2 verbinden. Über eine dieser Leitungen 7a, 7b, 7c wird beim Anfahren, Abfahren oder im Warmhaltebetrieb erfindungsgemäß Synthesegas zur Brennstoffleitung 2 geführt und als Brennstoff im Reform- 5 er 5 eingesetzt. Dies sei im folgenden anhand eines Anfahrvorgangs näher erläutert:

Beim Anfahren der Anlage werden die verschiedenen Arbeitsschritte nacheinander in Betrieb genommen, in der schematischen Darstellung von Fig. 1 von links nach rechts. Zunächst werden also Reformierung (5) und CO- 10 Konvertierung (9) in Gang gebracht, wogegen die CO<sub>2</sub>-Entfernung (10) noch nicht oder noch nicht voll in Betrieb ist. Währenddessen wird das durch eine Leitung 6b fließende Synthesegas über Leitung 7a der Verbrennung im Reformier 5 5 zugeführt. Wenn in der nächsten Phase des Anfahrens die CO<sub>2</sub>-Entfernung (10) angelau- 15 fen ist und die Methanisierung (11) eingeschaltet wird, ist Leitung 7a geschlossen und der Teil des durch Leitung 6c fließenden Synthesegases, der bei der Methan- 20 isierung (11) noch nicht verarbeitet werden kann, wird über Leitung 7b erfindungsgemäß der Verbrennung im Reformier 5 zugeführt.

Das Synthesegas weist an dieser Stelle — nach der CO<sub>2</sub>-Entfernung (10) — einen besonders hohen Heizwert auf. Dadurch ist die Entnahme hinter der CO<sub>2</sub>-Ent- 25 fernung (10) besonders günstig.

Dieser Vorteil ist bei Abführen des durch Leitung 6d fließenden Synthesegases vor der Ammoniaksynthese (12) über Leitung 7c noch größer, da der höhere Methangehalt im Synthesegas nach der Methanisierung 30 (11) eine weitere Erhöhung des Heizwertes bewirkt. Das Abführen von Synthesegas über Leitung 7c zur Verbrennung im Reformier 5 ist natürlich erst möglich, wenn die Methanisierung (11) in Gang gekommen ist.

Vor der CO-Konvertierung (9) wird in der Regel kei- 35 ne Abführung des Synthesegases vorgesehen, da das Synthesegas an dieser Stelle noch nicht genügend abgekühlt ist.

Im Normalbetrieb wird durch die Leitungen 7a, 7b, 7c im allgemeinen kein Synthesegas strömen. Beim kurz- 40 zeitigen Abschalten einzelner Einheiten wegen kleinerer Wartungs- oder Reparaturarbeiten wird die Anlage allerdings in Warmhaltebetrieb gehalten. Fällt z.B. die Ammoniaksynthese (12) kurzfristig aus, können alle stromaufwärts gelegenen Einheiten in Betrieb bleiben 45 und das Synthesegas wird über Leitung 7c erfindungsgemäß der Verbrennung beim Reformieren 5 zugeführt.

Das Abfahren läuft analog zum Anfahren in umgekehrter Reihenfolge ab.

Als weitere Ausführungsbeispiele sind in Fig. 2 Ver- 50 fahren zur Herstellung von Methanol oder Wasserstoff, in Fig. 3 ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenmonoxid skizziert. Dabei haben die Bezugszeichen 1 bis 5 die gleiche Bedeutung wie in Fig. 1. Das Synthesegas in Leitung 6e bzw. 6f hat bereits eine nicht eingezeichnete 55 Kühlstrecke durchlaufen.

In Fig. 1 führt die Synthesegasleitung 6e zu einer Ein- 60 richtung 14 zur Aufarbeitung des Synthesegases. Je nachdem, welcher Stoff in der Anlage als Endprodukt hergestellt und über Leitung 8 herausgeführt wird, handelt es sich dabei um einen Methanolsynthesereaktor (Endprodukt: Methanol) oder um eine Druckwechselad- 65 sorptionsanlage (Endprodukt: Wasserstoff). Bei beiden in Fig. 2 dargestellten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Restgas durch Leitung 65 herausgeführt und der Verbrennung im Reformier 5 zugeführt.

Bei dem in Fig. 3 dargestellten Verfahren wird das

Synthesegas einer Wascheinrichtung 15 zugeführt, in der Kohlendioxid entfernt wird. Das Synthesegas fließt weiter über Leitung 6g zu einer Reinigungsstufe 16. Dieser wird als Endprodukt Kohlenmonoxid über Lei- 5 tung 8 entnommen. Außerdem wird über Leitung 13 Restgas zur Verbrennung im Reformier 5 geführt.

Die Fig. 2 und 3 zeigen weiterhin Leitungen 7d, 7e, 7f, über die Synthesegas aus den Leitungen 6e, 6f, 6g analog zum in der Erläuterung von Fig. 1 beschriebenen Ver- 10 fahren vor den Einrichtungen 14, 15, 16 zur Aufarbeitung des Synthesegases erfindungsgemäß der Verbrennung im Reformier 5 zugeführt werden kann.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer Synthesegasanlage, in der das Synthesegas durch Reformieren von Kohlenwasserstoffen unter Zufuhr von durch Verbrennen eines Brennstoffes erzeugter Wärme ge- 15 wonnen und in nachfolgenden Arbeitsschritten aufgearbeitet und/oder gereinigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas zeitweise als Brennstoff beim Reformieren eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas während des Anfah- 20 rens der Anlage als Brennstoff beim Reformieren eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas während des Abfahrens der Anlage als Brennstoff beim Reformieren eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas während eines Warmhaltebetriebs als Brennstoff beim Reformieren eingesetzt wird.
5. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bestehend aus einem Reformier mit Zuleitungen für Brennstoff und für zu reformierende Kohlenwasserstoffe und mit einer Synthesegasleitung, die den Reformier und weitere Vorrichtungen zur Aufarbeitung und Reinigung des Synthesegases miteinander verbindet, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthesegasleitung (6b bis 6e) und die Zuleitung (2) für Brennstoff durch eine Leitung (7a bis 7d) miteinander verbunden sind.

(H1760)

H89/06

BL1/3

Nummer:

Int. Cl.4:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

38 02 555

C 01 B 3/24

28. Januar 1988

3. August 1989

3802555

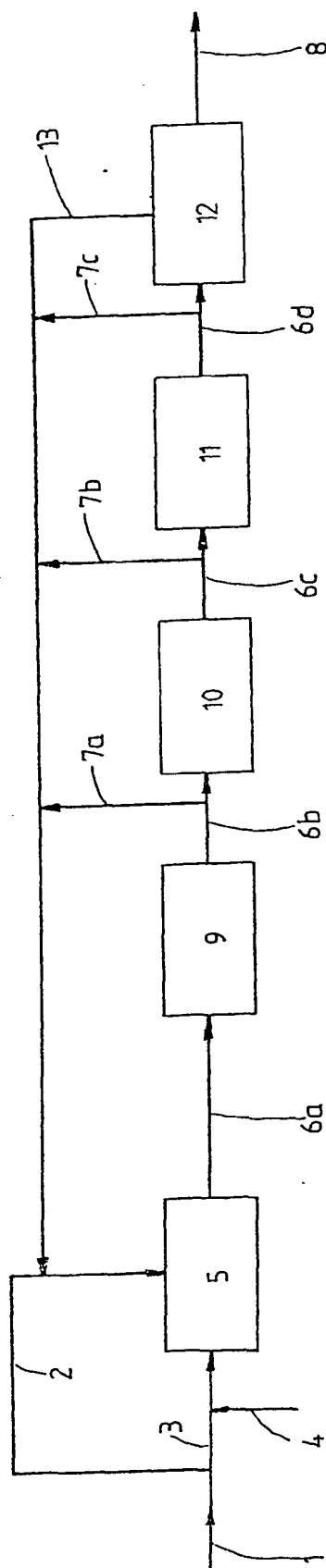


Fig.1

(H1760)

H88/06

Bl. 2/3

Fig. 11:1

3802555

11

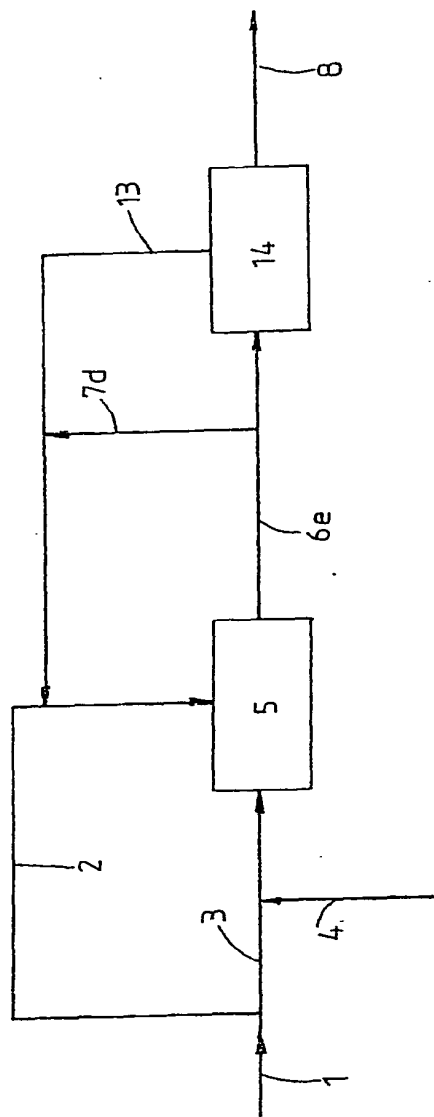


Fig.2

(H1760)

H88/26

Bl. 3/3

12\*

3802555

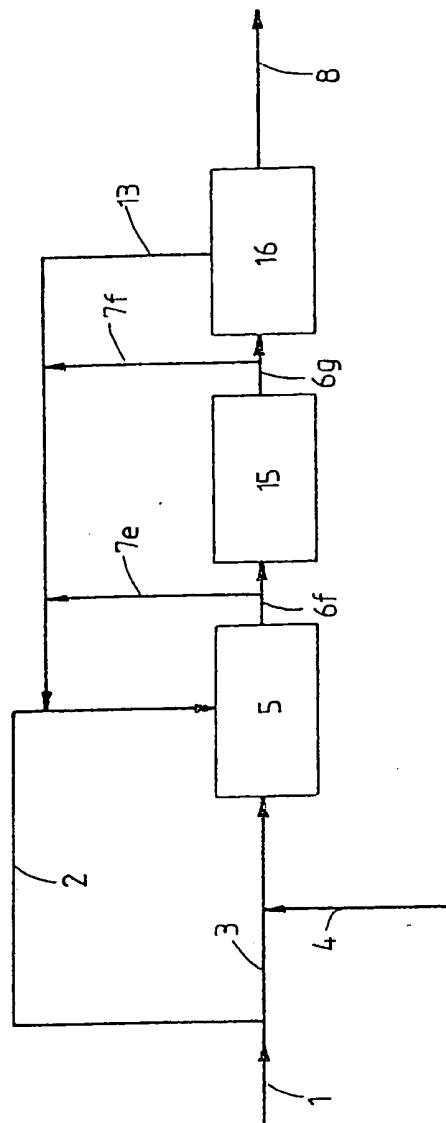


Fig.3

**Process for operating a synthesis gas plant and plant for carrying out the process**

Patent Number: DE3802555  
Publication date: 1989-08-03  
Inventor(s): KINSELLA LIAM-PATRICK (DE)  
Applicant(s): LINDE AG (DE)  
Requested Patent: DE3802555  
Application Number: DE19883802555 19880128  
Priority Number(s): DE19883802555 19880128  
IPC Classification: C01B3/24  
EC Classification: C01B3/38B  
Equivalents: IN170981

**Abstract**

There are described a process for operating a synthesis gas plant and a plant for carrying out the process, in which synthesis gas (6b, 6c, 6d) obtained by reformation (5) of hydrocarbons is fed, preferably during nonproductive phases of the plant (running up, running down, operation to maintain temperature), to the combustion during reformation (5). As a result, synthesis gas which cannot be further processed is not lost to the process, because its calorific value is utilised in reformation (5).



Data supplied from the esp@cenet database - I2

DOCKET NO: E-42069

SERIAL NO: \_\_\_\_\_

APPLICANT: R. Buld et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100